

37. Adolf Sonn: Einige Abkömmlinge des Phloroglucins.

[Aus dem Chem. Institut der Universität Königsberg i. Pr.]

(Eingegangen am 23. Oktober 1918.)

W. Mosimann und J. Tambor¹⁾ haben zahlreiche Versuche unter den verschiedensten Bedingungen gemacht, Naringenin (I.) durch Kondensation von Aceto-phloroglucin mit *p*-Oxy-benzaldehyd synthetisch zu gewinnen; es wurde aber stets nur Ausgangsmaterial zurückerhalten. Ähnliche Mißerfolge hatte ich früher, als ich Aceto-phloroglucin-carbonsäureester (II.) mit *p*-Oxy-benzaldehyd oder Anisaldehyd zu kondensieren versuchte. Auch der Dicarbonsäureester des Phloracetophenons, den man nach Leuchs²⁾ aus Phloroglucin-dicarbonsäureester und Acetylchlorid bei Gegenwart von Eisenchlorid unschwer erhält, tritt mit Aldehyden nicht in Reaktion; durch die Einwirkung des zur Kondensation angewandten starken Alkalis wird nur die Acetylgruppe wieder abgelöst und der Phloroglucin-dicarbonsäureester regeneriert.

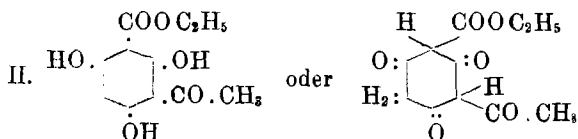
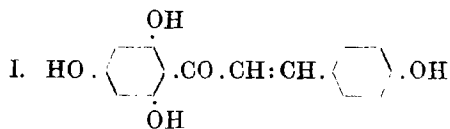
Dagegen entstehen, wie namentlich v. Kostanecki³⁾ gezeigt hat, aus Dimethyl- und Trimethyl-phloracetophenon⁴⁾ und Aldehyden unter dem Einfluß von starken Laugen sehr leicht die Styrylverbindungen. Das ganz verschiedene Verhalten hat vielleicht darin seinen Grund, daß Aceto-phloroglucin und seine Carbonsäureester Derivate des Triketo-hexamethylens sind oder sich leicht in solche umlagern, und daß diese zur Kondensation nicht geeignet sind. Für das Phloracetophenon sind auch schon früher, hauptsächlich auf Grund verschiedener Bildungsweisen, zwei Strukturformeln aufgestellt: G. Heller⁵⁾, der es durch partielle Verseifung des Triaceto-triketo-hexamethylens erhielt, betrachtet es als Monoaceto-triketo-hexamethylen, während H. Leuchs⁶⁾ und K. Hoesch⁷⁾ die benzoide Konstitution befürworten. Als dritte Möglichkeit wäre anzuführen, daß diese Verbindungen sowohl Phenole als auch Ketone sein könnten, wie z. B. auch Michael und Smith⁸⁾ das Phloroglucin als Hydroxydiketo-tetrahydrobenzol ansehen. Es soll später versucht werden, spektrochemisch weitere Aufklärung über die Struktur dieser und ähnlicher Verbindungen zu erhalten.

¹⁾ B. 49, 1700 [1916]. ²⁾ B. 48, 144 [1915]. ³⁾ B. 37, 793 [1904].

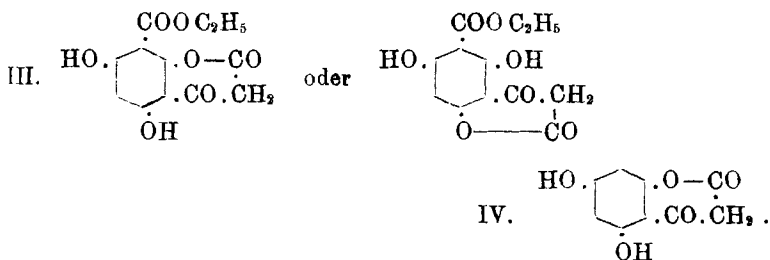
⁴⁾ Mit der Darstellung der noch unbekanntem Monomethyl-phloracetophenone und der Prüfung ihrer Kondensationsfähigkeit bin ich beschäftigt.

⁵⁾ B. 45, 423 [1912]; 48, 1287 [1915]. ⁶⁾ B. 48, 140 [1915].

⁷⁾ B. 48, 1130 [1915]. ⁸⁾ A. 363, 56 [1908].



Den oben erwähnten Phloraceto-monocarbonsäureester (II.) erhielt ich aus dem Jerdanschen ¹⁾ Lacton, das durch Kondensation von Aceton-dicarbon säureester mit Natrium in siedender Benzollösung entsteht. Die Konstitution dieser Verbindung als 3(5)-Carbäthoxyl-4.6-β-trioxy-cumarin (III.) habe ich früher ²⁾ bewiesen. Durch Erhitzen mit starker Brom- oder Jodwasserstoffsäure verliert das Lacton die Estergruppe und geht in das 4.6-β-Trioxy-cumarin (IV.) über, dessen Struktur durch die Synthese sichergestellt ³⁾ wurde. Anders verhält sich das Jerdansche Lacton, wenn man seine Eisessiglösung nach Zugabe von wäßriger Salzsäure einige Zeit kocht: unter Abspaltung von Kohlendioxyd bildet sich Phloracetophenon-carbonsäureester (II.).



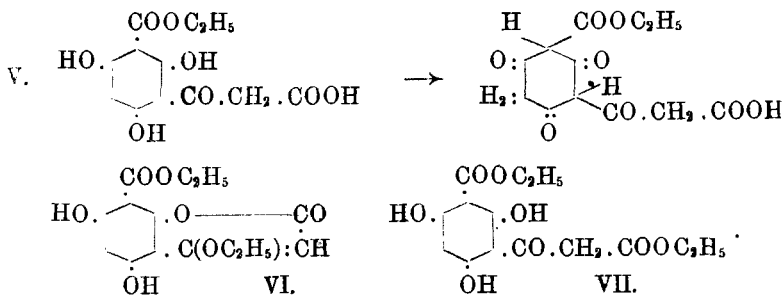
Läßt man die Lösung von Phloracetophenon-carbonsäureester in starker, wäßriger Lauge etwa 24 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen, so wird die Acetylgruppe abgetrennt. Der Vergleich des so entstandenen, bisher noch unbekanntes Phloroglucin-äthyläthers mit dem aus dem Silbersalz der Säure und Äthyljodid hergestellten Ester ergab völlige Übereinstimmung. Die leichte Abspaltbarkeit des Acetylrestes spricht auch für die Triketo-hexamethylen-Struktur des Aceto-Esters.

¹⁾ Soc. 71, 1111 [1897]. ²⁾ B. 50, 138 [1917].

³⁾ A. Sonn, B. 50, 1292 [1917].

Ferner beschreibē ich eine Verbindung, die ihre Entstehung wahrscheinlich auch der großen Neigung des Phloroglucins, sich zum Triketo-hexamethylen umzulagern, verdankt. Überläßt man die Lösung des Jerdanschen Lactons (III.) in 33-proz. Lauge etwa 24 Stdn. sich selbst, so fällt beim Ansäuern als rasch erstarrende Emulsion eine andere Verbindung aus: Sie ist eine Säure von der Zusammensetzung $C_{12}H_{12}O_8$, die durch gelindes Erwärmen mit Essigsäure-anhydrid leicht in das ursprüngliche Lacton zurückverwandelt wird. Beim Eindampfen der wäßrigen Ammoniumsalz-Lösung der Säure scheidet sich schließlich schon in der Hitze ein Öl aus, das beim Abkühlen leicht erstarrt; es ist Phloracetophenon-carbonsäureester (II.), das sich auch beim Erhitzen der Säure über den Schmelzpunkt bildet. Unter der Einwirkung der Lauge wird demnach der Lactonring aufgespalten; die große Beständigkeit der Säure (V.) spricht aber dafür, daß gleichzeitig eine Umlagerung des Phloroglucinkerns zur Struktur des Triketo-hexamethylens stattgefunden hat. Damit steht auch in Einklang, daß beim raschen Ansäuern der alkalischen Lösung unverändertes Lacton erhalten wird, und daß auch nach einigen Stunden nur ein Teil des Lactons zur Säure aufgespalten ist.

Schließlich habe ich noch aus dem Silbersalz des Jerdanschen Lactons mit Äthyljodid das 3(5)-Carbäthoxyl-4.6-dioxy- β -äthoxy-cumarin (VI.) dargestellt. Es ist, wie zu erwarten war, verschieden von dem Äthylester (VII.), den Jerdan¹⁾ durch Erhitzen des Lactons mit salzsäurehaltigem Alkohol erhielt.



Phloracetophenon-carbonsäureester (II.).

20 g Jerdansches Lacton werden in 100 ccm Eisessig heiß gelöst, und nach Zusatz von 40 ccm Salzsäure ($d = 1.1$) erhitzt man zum Sieden. Nach etwa 1—2-stündigem Kochen am Rückflußkühler gießt man die klare Lösung in Wasser; es scheidet sich ein Öl aus, das

¹⁾ a. a. O.

rasch erstarrt. Die Verbindung wird aus verdünntem Alkohol oder starker Essigsäure umkrystallisiert.

Für die Analyse wurde nochmals aus Methylalkohol umkrystallisiert und im Exsiccator über Phosphorperoxyd getrocknet.

0.1676 g Sbst.: 0.3362 g CO₂, 0.0786 g H₂O. — 0.2588 g Sbst.: 0.5240 g CO₂, 0.1175 g H₂O.

C₁₁H₁₂O₆ (240.16). Ber. C 54.99, H 5.04.

Gef. » 54.73, 55.22, » 5.25, 5.08.

Der Ester schmilzt bei 77—78° zu einer klaren Flüssigkeit. Er ist leicht löslich in Alkohol und Aceton, woraus er auf Zusatz von Wasser als rasch erstarrende Emulsion fällt, ferner in Essigester und Benzol, auch in heißem Ligroin und krystallisiert daraus beim Abkühlen in feinen Nadeln, die zu dichten Büscheln miteinander verwachsen sind. Von heißem Wasser wird er nur schwer aufgenommen. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine schöne weinrote Färbung. Aus Methylalkohol erhält man zu dichten Warzen verwachsene, prismatische Krystalle.

Phloroglucin-carbonsäure-äthylester, C₆H₂(OH)₃.COO C₂H₅.

Eine Lösung von 2 g Phloracetophenon-carbonsäureester in 16 ccm 25-proz. Kalilauge wird etwa 20 Stdn. bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Beim Ansäuern fällt eine alsbald erstarrende Emulsion. Aus heißem Wasser erhält man schöne, glänzende Krystalle, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten.

0.4132 g Sbst. verloren im Exsiccator 0.0338 g.

C₉H₁₀O₅ + H₂O (216). Ber. H₂O 8.3. Gef. H₂O 8.2.

Aus Wasser krystallisiert der Äthylester je nach der Konzentration und der Dauer des Abkühlens als derbe, langgestreckte Prismen oder feine, lange Nadeln.

Die wasserfreie Verbindung wurde analysiert:

0.1965 g Sbst.: 0.3943 g CO₂, 0.0921 g H₂O.

C₉H₁₀O₅ (198.13). Ber. C 54.53, H 5.09.

Gef. » 54.73, » 5.24.

Wasserfrei schmilzt der Ester bei 129° (unkorr.). Er löst sich sehr leicht in Alkohol, Aceton, Essigester und Äther schon in der Kälte, leicht in heißem Benzol, schwer in Ligroin, woraus er beim Abkühlen in derben, flächenreichen Prismen krystallisiert. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid Violett färbung.

ω-Carboxyl-phloracetophenon-carbonsäure-äthylester (V.).

Eine Lösung von 3 g Jerdanschem Lacton in 30 ccm 33-proz. Kalilauge gießt man nach etwa 20-stündigem Stehen bei Zimmertem-

peratur in überschüssige verdünnte Salzsäure. Die zunächst entstehende Emulsion erstarrt sofort. Die Ausbeute beträgt 2.3 g.

Zur Analyse krystallisierte man aus 25 ccm Alkohol um und trocknete bei 100° im Vakuum über Phosphorperoxyd.

0.3091 g Sbst.: 0.5797 g CO₂, 0.1202 g H₂O. — 0.1364 g Sbst.: 0.2556 g CO₂, 0.0542 g H₂O.

C₁₂H₁₂O₈ (284.16). Ber. C 50.70, H 4.26.
Gef. » 51.15, 51.12, » 4.35, 4.45.

Die Säure schmilzt gegen 160° (unkorr.) unter starkem Schäumen zu einer farblosen Flüssigkeit. Aus Alkohol krystallisiert sie in derben, vielfach verwachsenen, tafelförmigen Krystallen. Sie ist leicht löslich in warmem Alkohol, Aceton und Essigester, schwer in heißem Wasser, so gut wie unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid rotbraun gefärbt.

Die Säure wird durch gelindes Erwärmen mit Essigsäure-anhydrid in das Lacton zurückverwandelt; beim Kochen mit dem Anhydrid entsteht die Triacetylverbindung. Die ammoniakalische Lösung der Säure trübt sich beim Eindampfen: das beim Abkühlen erstarrende Öl ist Phloracetophenon-carbonsäureester, der auch beim Erhitzen der Säure über den Schmelzpunkt entsteht.

3(5)-Carbäthoxyl-4.6-dioxy-β-äthoxy-cumarin (VI).

1.1 g Silbersalz des Jerdanschen Lactons erhitzt man mit 1 g Jodäthyl, das durch etwas absoluten Alkohol verdünnt ist, auf dem Wasserbad. Die Umsetzung erfolgt sehr rasch. Das schwach bräunlich gefärbte alkoholische Filtrat vom Silberjodid wird eingedunstet und der Rückstand (0.7 g) aus 12 ccm Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 160° (unkorr.).

0.1574 g Sbst. (bei 100° im Vakuum getr.): 0.3270 g CO₂, 0.0700 g H₂O.

C₁₄H₁₄O₇ (294.18) Ber. C 57.13, H 4.80.
Gef. » 56.68, » 4.98.

In heißem Aceton, Essigester und Benzol ist das Äthoxy-cumarin leicht löslich, schwer in heißem Wasser, sehr schwer in Ligroin. Es bildet kurze, dünne, prismatische Krystalle. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid rotviolett.